

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-307393

(43)Date of publication of application : 17.11.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/038

C08L 79/08

C09D179/08

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : 09-117270

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 07.05.1997

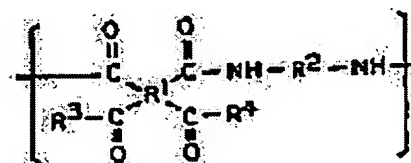
(72)Inventor : TAKAHASHI HIDEAKI
YOKOTA KANICHI

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive composition capable of developing with alkali and superior in sensitivity and resolution.

SOLUTION: This photosensitive composition contains (A) a polyamide acid derivative having a structural unit represented by the formula in which R1 is a tetravalent organic group, R2 is a divalent organic group and each of R3 and R4 is a univalent organic group or a hydroxyl group and at least one of them is an organic group having ≥ 1 hydroxyl group combining with an aromatic ring, (B) a compound producing an acid by irradiating with radiation and (C) a compound capable of cross-linking the polyamide acid derivative (A) by the action of the acid.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-307393

(43) 公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 0 3 F 7/038	5 0 4	C 0 3 F 7/038 5 0 4
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08 A
C 0 9 D 179/08		C 0 9 D 179/08 Z
G 0 3 F 7/004	5 0 3	C 0 3 F 7/004 5 0 3 Z
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 12 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-117270

(22) 出願日 平成9年(1997)5月7日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 高橋 秀明

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 横田 完一

東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭化成工業株式会社内

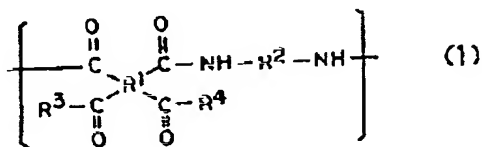
(54) 【発明の名称】 感光性組成物

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ現像が可能で、かつ、感度、解像性に優れた感光性組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 下記一般式(1)の構造単位を有するポリアミド酸誘導体、

【化1】



(B) 放射線照射により酸を発生する化合物、及び

(C) 酸の作用により(A)のポリアミド酸誘導体を架橋し得る化合物を含有することを特徴とする感光性組成物を製造する。

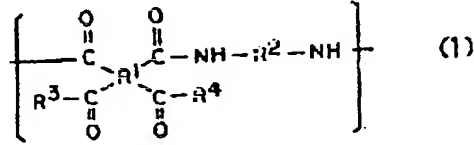
(2)

特開平10-307393

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表される構造単位を有するポリアミド酸誘導体100重量部、

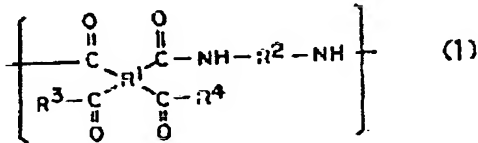
【化1】



(式中、R¹：四価の有機基、R²：二価の有機基、R³、R⁴：一価の有機基又は水酸基を示し、そのうち少なくとも一方は芳香環に結合した水酸基1個以上を有する有機基を示す。)、(B)放射線照射により酸を発生する化合物0.5～20重量部、(C)酸の作用により上記一般式(1)で表される構造単位を有するポリアミド酸誘導体を架橋し得る化合物3～40重量部を含有することを特徴とする感光性組成物。

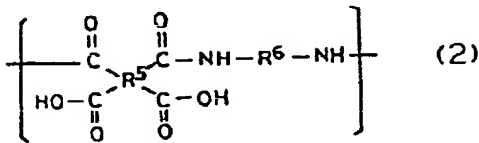
【請求項2】 (A) 下記一般式(1)で表される構造単位を有するポリアミド酸誘導体と下記一般式(2)で表される構造単位を有するポリアミド酸の混合物100重量部、

【化2】



(式中、R¹：四価の有機基、R²：二価の有機基、R³、R⁴：一価の有機基又は水酸基を示し、そのうち少なくとも一方は芳香環に結合した水酸基1個以上を有する有機基を示す。)、

【化3】

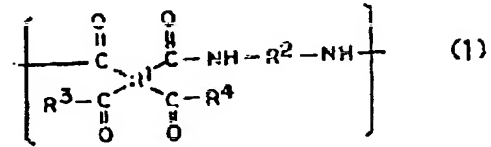


(式中R⁵は四価の有機基、R⁶は二価の有機基を示す。)

(B)放射線照射により酸を発生する化合物0.5～20重量部、(C)酸の作用により上記一般式(1)で表される構造単位を有するポリアミド酸誘導体を架橋し得る化合物3～40重量部、を含有することを特徴とする感光性組成物。

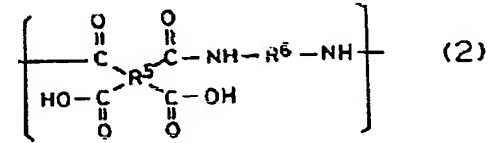
【請求項3】 (A) 下記一般式(1)および下記一般式(2)で表される構造単位を含む共重合体構造を有するポリアミド酸誘導体100重量部、

【化4】



(式中、R¹：四価の有機基、R²：二価の有機基、R³、R⁴：一価の有機基又は水酸基を示し、そのうち少なくとも一方は芳香環に結合した水酸基1個以上を有する有機基を示す。)、

【化5】



(式中R⁵は四価の有機基、R⁶は二価の有機基を示す。)

(B)放射線照射により酸を発生する化合物0.5～20重量部、(C)酸の作用により上記一般式(1)で表される構造単位を有するポリアミド酸誘導体を架橋し得る化合物3～40重量部、を含有することを特徴とする感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術的分野】本発明は、電子部品の絶縁材料や半導体装置におけるバッシベーション膜、バッファークコート膜、層間絶縁膜などに用いられるポリイミド膜のパターンを形成するための感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリイミド樹脂は、優れた耐熱性と電気特性、機械特性などを併せ持つため、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜等に用いられている。最近では、半導体素子の高集積化、大型化に伴い、機械特性、耐熱性等に優れたポリイミド樹脂に対する要求が高くなってきている。

【0003】このようなポリイミド樹脂としては、パターン作成工程が簡略化でき、煩雑な製造工程の短縮が行えるという特徴から、感光性ポリイミド樹脂が多く用いられてきているが、現像の際に有機溶剤を必要とするので、安全性および環境問題の点から課題が残されている。そのため、最近では、アルカリ水溶液で現像が可能な感光性樹脂が提案されている。このようなものとしては、例えば、以下のような技術が知られている。

(1)ポリアミド酸にアミノ基、アミド基、ウレタン基等を有する化合物を混合し、光開始剤の存在下露光後、加熱する方法(特開平6-289626号公報参照)

(2)ポリアミド酸とフェノール性水酸基を有するアミン化合物との塩にキノンジアジドを混合する方法(特開平6-161102号公報参照)

(3)

特開平10-307393

(3) ポリアミド酸にニフェジピン等の塩基発生剤を混合する方法(特開平5-5995号公報参照)

以上挙げたものは、ポリアミド酸をベースとしたものであるが、これらのものは比較的良好な現像性を示すが、露光部と未露光部の溶解度差をとりにくく、パターンの膜減りが大きい。また、光感度も十分高いとはいえない。

【0004】また、ポリベンゾオキサゾール前駆体にジアゾキノン化合物を混合したもの(特公平1-46862号公報参照)や、ポリアミド酸にエステル結合を介しフェノール部位を導入したもの(特開平4-218051)など、カルボン酸の代わりにフェノール性水酸基を導入したもの等が知られているが、これらのものは現像性、光感度が不十分であり、また樹脂の基材からの剥離等の問題がある。

【0005】このような現像性、接着の改良を目的に、シロキサン部位をポリマー骨格中に有するポリアミド酸を混合したもの(特開平4-31861号公報、特開平4-46345号公報等参照)も提案されているが、このものは現像性は改善されるが、上述のごとく光感度が不十分である。これに対し、ポリイミド前駆体のカルボキシル基に特定の保護基を導入した樹脂成分と、活性光線の照射により酸性を呈する化合物とを配合した化学増幅型の感光性組成物(特開平4-120171号公報参照)が提案されている。しかしながら、このものにおいては保護基としてテトラヒドロピラニル基や1-エトキシエチル基、メトキシメチル基、トリメチルシリル基等を保護基とした場合、感度は良好であるが、これらの保護基は脱離しやすいために、溶液状態での保存安定性の問題、および露光後の加熱処理(以下PEBと言う。)に至るまでの放置時間あるいはPEB温度によりパターン形状(解像性)や感度に大きく影響を与える等、実用的には不十分なものである。

【0006】また、保護基としてメチル基やエチル基、プロピル基、ブチル基、ベンジル基などを用いた場合、溶液中の保存安定性は向上するが、活性光線の照射による酸発生後、PEB工程を経ても保護基の脱離が十分には起きず、実用レベルの材料とは言えない。

【0007】

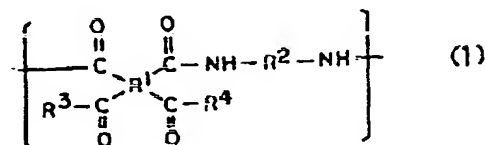
【発明が解決しようとする課題】本発明はアルカリ水溶液による現像が可能で、かつ、光感度および解像性に優れた感光性組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の第一の感光性組成物は、(A)下記一般式(1)で表される構造単位を有するポリアミド酸誘導体100重量部、

【0009】

【化6】

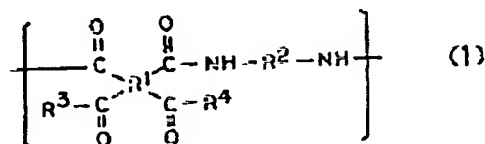


【0010】(式中、R¹: 四価の有機基、R²: 二価の有機基、R³、R⁴: 一価の有機基又は水酸基を示し、そのうち少なくとも一方は芳香環に結合した水酸基1個以上を有する有機基を示す。)、(B)放射線照射により酸を発生する化合物0.5~20重量部、(C)酸の作用により上記一般式(1)で表される構造単位を有するポリアミド酸誘導体を架橋し得る化合物3~40重量部を含有することを特徴とする感光性組成物である。

【0011】本発明の第二の感光性組成物は、(A)下記一般式(1)で表される構造単位を有するポリアミド酸誘導体と下記一般式(2)で表される構造単位を有するポリアミド酸の混合物100重量部、

【0012】

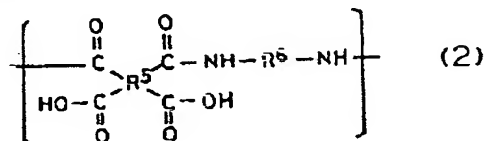
【化7】



【0013】(式中、R¹: 四価の有機基、R²: 二価の有機基、R³、R⁴: 一価の有機基又は水酸基を示し、そのうち少なくとも一方は芳香環に結合した水酸基1個以上を有する有機基を示す。)、

【0014】

【化8】



【0015】(式中R⁵は四価の有機基、R⁶は二価の有機基を示す。)

(B)放射線照射により酸を発生する化合物0.5~20重量部、(C)酸の作用により上記一般式(1)で表される構造単位を有するポリアミド酸誘導体を架橋し得る化合物3~40重量部、を含有することを特徴とする感光性組成物である。

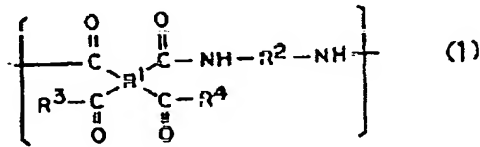
【0016】本発明の第三の感光性組成物は、(A)下記一般式(1)および下記一般式(2)で表される構造単位を含む共重合体構造を有するポリアミド酸誘導体100重量部、

【0017】

【化9】

(4)

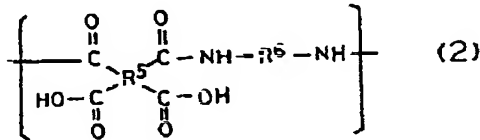
特開平10-307393



【0018】(式中、 R^1 ：四価の有機基、 R^2 ：二価の有機基、 R^3 、 R^4 ：一価の有機基又は水酸基を示し、そのうち少なくとも一方は芳香環に結合した水酸基1個以上を有する有機基を示す。)

【0019】

【化10】



【0020】(式中 R^5 は四価の有機基、 R^6 は二価の有機基を示す。)

(B)放射線照射により酸を発生する化合物0.5～20重量部、(C)酸の作用により上記一般式(1)で表される構造単位を有するポリアミド酸誘導体を架橋し得る化合物3～40重量部、を含有することを特徴とする感光性組成物である。本発明のこれらの感光性組成物は、基板上に塗布され、所定のパターンを有するマスクを介して露光した後、現像処理することによってパターンニングでき、更に、これを加熱することにより、ポリイミド膜パターンを得ることができる。以下、本発明の感光性組成物について詳細に説明する。

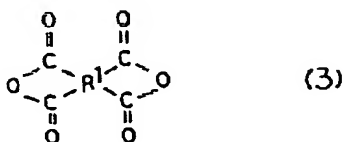
【0021】本発明の感光性組成物の成分は、樹脂成分(以下、A成分という)と感光剤成分(以下、B成分、C成分という)に分けられる。このうち、まず、前記構造単位(1)を共通に含むA成分について説明する。

<A成分>本発明の前記第一の感光性組成物における樹脂成分は、前記構造単位(1)を有するポリアミド酸誘導体である。このポリアミド酸誘導体は、ポリイミドの前駆体であり、代表的には以下の方法によって合成される。

[第一段階]まず、下記一般式(3)に示すテトラカルボン酸二無水物と、芳香環に直接結合した水酸基1個以上を有するアルコール化合物、または同アミン化合物とを、モル比約1：1～2で反応させ、下記一般式(4)の化合物を生成させる。

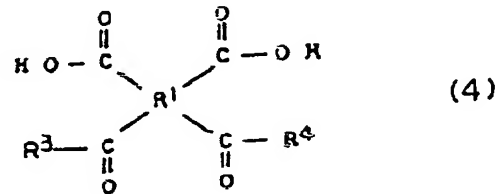
【0022】

【化11】



【0023】

【化12】



【0024】(ここで、一般式(3)のテトラカルボン酸二無水物及び、式(4)の化合物における R^1 、 R^3 、 R^4 は、前記構造単位(1)における R^1 、 R^3 、 R^4 と同一)

[第二段階]前記化合物(4)と、ジアミノ化合物 $\text{NH}_2\text{—R}^2\text{—NH}_2$ (R^2 は構造単位(1)における R^2 と同一)と、脱水剤とを、モル比約1：1：2(又は2以上)で、有機溶媒中において反応させる。こうして化合物(4)とジアミノ化合物との縮合反応により、前記構造単位(1)を有するポリアミド酸誘導体が合成される。

【0025】前記第一段階の反応において使用される一般式(3)のテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2'-ビス[5-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、2,2'-ビス[5-(2,3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、2,2'-(3,4-ジカルボキシフェニルヘキサフルオロプロパン二無水物)からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物が使用できる。

【0026】前記第一段階の反応において使用されるアルコール化合物には、式 $\text{R}^7\text{—OH}$ (ただし、 $\text{R}^7\text{—O—}$ は前記 R^3 または R^4 と同一)で示される化合物が使用できる。この化合物 $\text{R}^7\text{—OH}$ において、 $\text{R}^7\text{—}$ は、芳香環に結合した水酸基を1個以上有する有機基である。このようなアルコール化合物としては、例えば、2-ヒドロキシベンジルアルコール、3-ヒドロキシベンジルアルコール

(5)

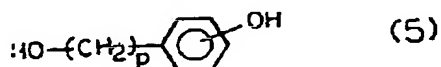
特開平10-307393

コール、4-ヒドロキシベンジルアルコール、2-ヒドロキシフェニルエチルアルコール、3-ヒドロキシフェニルエチルアルコール、4-ヒドロキシフェニルエチルアルコール、4-ヒドロキシフェニル-3-プロパノール、4-ヒドロキシフェニル-4-ブタノール、ヒドロキシナフチルエチルアルコール等が挙げられる。

【0027】このうち、特に下記一般式(5)で示される化合物が好ましい例として挙げられ、中でも3-ヒドロキシベンジルアルコールが最も好ましい。

【0028】

【化13】



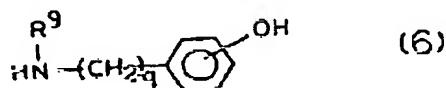
【0029】(ただし、pは正の整数、好ましくは1~4)

前記第一段階の反応において使用されるアミン化合物には、式 $R^8-N(R^9)H$ (ただし、 R^8 は前記 R^3 または R^4 、 R^9 は水素又は一価の有機基)で示される一級ないし二級アミン化合物が使用できる。この一級ないし二級アミン化合物 $R^8-N(R^9)H$ において、 R^8 は、芳香環に結合した水酸基を1個以上有する有機基である。このようなアミン化合物としては、例えば、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルエタン、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルエーテル、2-(4'-アミノフェニル)-2-(3''-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(3''-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2-(3'-アミノフェニル)-2-(3''-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(4''-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(4''-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンが挙げられる。

【0030】このうち、下記一般式(6)で示される化合物が特に好ましい。

【0031】

【化14】



【0032】(ここで、 R^9 は水素又は一価の有機基、qは0以上の整数、好ましくは0~4)

この第一段階では、前記二種の化合物を、溶媒を用いなくまたは、適切な溶媒中で、適切な触媒の存在下または、触媒の存在なしに、室温または加熱下(温度範囲: 約25~200℃)において反応させる。

【0033】一方、前記第二段階の反応において使用されるジアミノ化合物($NH_2-R^2-NH_2$)には、例え

ば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-トリレンジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルケトン、4,4'-ジアミノジフェニルケトン、3,4'-ジアミノジフェニルケトン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)フェキサフルオロプロパン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4-メチル-2,4-ビス(4-アミノフェニル)-1-ペンテン、4-メチル-2,4-ビス(4-アミノフェニル)-2-ペンテン、1,4-ビス(α 、 α -ジメチル-4-アミノベンジル)ベンゼン、イミノ-ジ-p-フェニレンジアミン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、4-メチル-2,4-ビス(4-アミノフェニル)ペンタン、5(または6)-アミノ-1-(4-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、ビス(p-アミノフェニル)ホスフィンオキシド、4,4'-ジアミノアゾベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニル尿素、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ベンゾフェノン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ビス[4-(α 、 α -ジメチル-4-アミノベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4,4'-ビス[4-(α 、 α -ジメチル-4-アミノベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、ビス(4-アミノフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-アミノフェニル)テトラメチルシロキサン等の芳香族ジアミン、およびこれら芳香族ジアミンの芳香核の水素原子が、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、フェニル基からなる群より選ばれた少なくとも一種の置換基によって置換された化合物、また3,5-ジアミノ-1-ヒドロキシベンゼン、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジアミノビフェニル、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビ

(6)

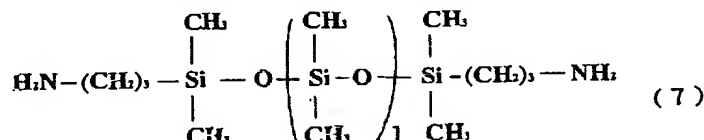
特開平10-307393

ス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2-(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)-2-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(p-アミノフェニル)テトラメチルジシロキサン、ビス(γ-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 4-ビス(γ-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、ビス(4-アミノブチル)テトラメチルジシロキサン、ビス(γ-アミノプロピル)テトラフェニルジシロキサン、4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、フェニルインダンジアミン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、o-トル

イジンスルホン、2, 2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルフィド、1, 4-(4-アミノフェノキシフェニル)ベンゼン、1, 3-(4-アミノフェノキシフェニル)ベンゼン、9, 9'-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、9, 9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4, 4'-ジ(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンズアミリド、および下記一般式(7)に示す化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種のジアミノ化合物が使用できる。

【0034】

【化15】



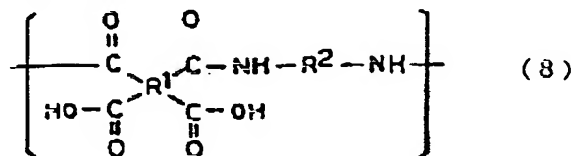
【0035】(式中1は2～12の整数)

前記第二段階の反応において使用される脱水剤としては、硫酸、塩酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸コバルト、酢酸マンガン、塩化第一スズ、塩化第二スズ、ポリリン酸、亜リン酸トリフェニル、ビス-o-フェニレンホスフェイト、N, N-(フェニルホスフィノ)ビス[2(3H)-ベンゾチアゾロン]、一般式R-N=C=N-R'で示されるカルボジイミド誘導体、例えばジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)等が挙げられる。また、上記構造単位(1)を含む樹脂成分の合成に用いられる有機溶媒としては、通常、非プロトン性の極性溶媒が使用されるが、本発明で用いるポリアミド酸誘導体の合成に関しては、芳香族炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の溶媒も使用できる。具体的には、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メチルセロセルブ、メチルセロセルブアセテート、ブチルセロセルブアセテート、等のセロセルブ系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル等のエステル系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N-メチル-ε-カプロラクタム、γ-ブチロラクトン、スルホラン、N, N, N', N'-テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホアミド、トルエン、キシレン等の溶媒からなる群から選ばれた少なくとも一種の溶媒あるいはそれらの混合溶媒が用いられる。この第二段階の反応は、冷却下ないし加熱下(温度範囲:-20～100℃)において、約30分～24時間、好ましくは約1～8時間行われる。このようにしてポリアミド酸誘導体が合成される訳であるが、ここでは特に第二段

階で用いられる縮合剤、反応溶媒の選択が重要である。反応条件が穏和でかつ不純物としてイオン成分を含まないという観点から、縮合剤としてはDCCが好ましい。また反応溶媒には、得られるポリマーがゲル化せず、かつ十分な溶解力をもつ点でDMAc、NMP等のアミド系溶媒が好ましい。以上のように、前記構造単位(1)を有するポリアミド酸誘導体の合成では、まず第一段階の反応において、カルボン酸に置換基(前記アルコール化合物、アミン化合物)が導入されたモノマー(カルボン酸誘導体)が形成され、次に第二段階の反応において、前記モノマーとジアミノ化合物との重縮合により、側鎖に置換基が導入されたポリマー鎖(ポリアミド酸誘導体)が形成される。この他にも、まず第一段階でジカルボン酸無水物とジアミノ化合物により下記一般式(8)のポリアミド酸を合成し、次の第二段階でその側鎖に芳香環に結合した水酸基1個以上を有する有機基を導入する方法によって合成することも可能である。

【0036】

【化16】



【0037】なお、本発明では、構造単位(1)を有するポリアミド酸誘導体の側鎖に置換基を導入するための化合物(前記第一段階においてテトラカルボン酸二無水物(3)と反応する化合物)として、上述した芳香環に結合した水酸基1個以上を有するアルコール化合物、アミン化合物の他に、分子中に芳香環に結合した水酸基を

(7)

特開平10-307393

含まないアルコール化合物（含フェノール化合物）、アミン化合物などを併用することもできる。

【0038】このようなアルコール化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、ネオブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、ベンジルアルコール、メチルベンジルアルコール、シナミルアルコール、メトキシベンジルアルコール、アリルアルコール、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等が、またフェノール化合物としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、プチルフェノール、アリルフェノール、メトキシフェノール等が挙げられる。

【0039】前記アミン化合物としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、プチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、アニリン、トリイジン、エチルアニリン、ベンジルアミン等が挙げられる。また、上述したような芳香環に結合した水酸基を含まない化合物またはフェノール化合物を併用する場合、その使用量は、当該置換基を導入するための化合物使用総量の約80モル%以下であることが好ましい。この使用量が80モル%を超えると、感光性組成物の光感度が低下する、また、現像液に対する溶解速度が極端に低下し、形成されるポリイミド膜パターンが劣化する等の問題が起るためである。さらに、より好ましい上記化合物の使用量は60モル%以下である。

【0040】なお、この場合、本発明の感光性組成物の樹脂成分において、上記化合物が導入されてなるポリアミド酸誘導体、及び、前記側鎖に芳香環に結合した水酸基を有する有機基が導入されたポリアミド酸誘導体が、混合物を形成してもよく、また共重合体を形成していてもよい。上記方法によって合成された構造単位（1）を含むポリアミド酸誘導体は、次のように精製される。すなわち、ポリアミド酸誘導体の反応溶液に、メタノール、エタノール、水などを脱水剤に対し、約1～2倍モル添加し、1～4時間攪拌して、未反応の脱水剤を反応させて沈殿を濾過して系外に除去し、得られた溶液を、反応溶液の5～100倍のメタノール、エタノール、または、水により洗浄する。この後、真空中において室温～60℃で乾燥させることにより、ポリアミド酸誘導体を単離精製させる。

【0041】本発明の第二の感光性組成物における樹脂成分は、前記構造単位（1）を有するポリアミド酸誘導体、及び、前記構造単位（2）を有するポリアミド酸の混合物である。このうち、前記構造単位（1）を有するポリアミド酸誘導体は、上述した第一の感光性組成物におけるポリアミド酸誘導体と同様の方法に従い、同様の化合物を使用して合成できる。

【0042】また、前記構造単位（2）を有するポリアミド酸はテトラカルボン酸二無水物（3）と、ジアミノ

化合物（ $\text{NH}_2-\text{R}^2-\text{NH}_2$ ）とを、適切な溶媒中で室温又は-20～20℃、好ましくは-5～10℃の冷却下で反応させることにより合成できる。この反応に使用されるテトラカルボン酸二無水物（3）、ジアミノ化合物（ $\text{NH}_2-\text{R}^2-\text{NH}_2$ ）、及び溶媒には、前記構造単位（1）を有するポリアミド酸誘導体の合成に使用できる化合物であればよい。

【0043】また、当該第二の感光性組成物の樹脂成分における、前記構造単位（1）を有するポリアミド酸誘導体、及び前記構造単位（2）を有するポリアミド酸の成分比率は、全樹脂成分を100重量部として、前記ポリアミド酸誘導体20～98重量部が好ましく、更に好ましくは40～95重量部である。前記ポリアミド酸誘導体が20重量部未満であれば、該感光性組成物を使用してフォトリソグラフィ技術等によりポリイミド膜パターンを形成する場合、露光部及び未露光部ともに現像液に対する溶解速度が増し、目的のレリーフ像のコントラストが低下する。また、前記ポリアミド酸を2重量部以上（前記ポリアミド酸誘導体が98重量部以内）用いるのは、塗膜の現像性を向上させ、強い現像液を用いなくてもよい等の理由からである。

【0044】なお、当該第二の感光性組成物における樹脂成分としては、前記第一の感光性組成物と同様に、側鎖に芳香環に結合した水酸基を含まない置換基が導入されたポリアミド酸誘導体を含有させてもよい。本発明の第三の感光性組成物における樹脂成分は、前記構造単位（1）及び前記構造単位（2）を含む共重合体構造のポリアミド酸誘導体である。この共重合体構造のポリアミド酸誘導体は、上述した第一の感光性組成物におけるポリアミド酸誘導体の合成方法と、類似した方法によって合成できる。

（共重合体構造ポリアミド酸誘導体の合成方法）まず、第一段階として、テトラカルボン酸二無水物（3）と、芳香環に結合した水酸基1個以上を有するアルコール化合物、同アミン化合物とを、モル比1：1～2で反応させ、前記化合物（4）を合成させる。この反応は、前記二種の化合物を、溶媒を用いず、又は適切な溶媒中で、室温又は加熱下で行われる。

【0045】次に、第二段階として、前記化合物（4）と、ジアミノ化合物（ $\text{NH}_2-\text{R}^2-\text{NH}_2$ ）と、脱水剤とを、モル比 $s:(s+t):2s$ （ s, t は正の整数）で前記溶媒中で反応させる。この反応は、冷却下ないし加熱下において、約1～8時間、好ましくは4時間以上行われる。さらに第三段階として、上記溶液にテトラカルボン酸二無水物（3）をもモル加え、0～20℃で約1～8時間、好ましくは4時間以上反応させる。

【0046】こうして、前記構造単位（1）及び前記構造単位（2）を含む共重合体構造のポリアミド酸誘導体を合成できる。上記の本発明の第三の感光性組成物における樹脂成分の合成で使用される、テトラカルボン酸二

特開平10-307393

i i i) トリアリルスルホニウム塩類：トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、トリフェニルスルホニウム-p-ートルエンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムメタンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルジフェニルスル

(9)

特開平10-307393

ホニウム-p-トルエンスルホナート、4-フェニルチオフェニルジフェニルテトラフルオロボレート、4-フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロホスホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロアルセネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロメタンスルホナート、4-フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロアセテート、4-フェニルチオフェニルジフェニル-p-トルエンスルホナート等。

【0049】これらの化合物の内、トリクロロメチル-S-トリアジン類としては、2-(3-クロロフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-(4-メチルチオフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-(4-メトキシ-β-スチリル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-S-トリアジン等を、ジアリールヨードニウム塩類としては、ジフェニルヨードニウムトリ

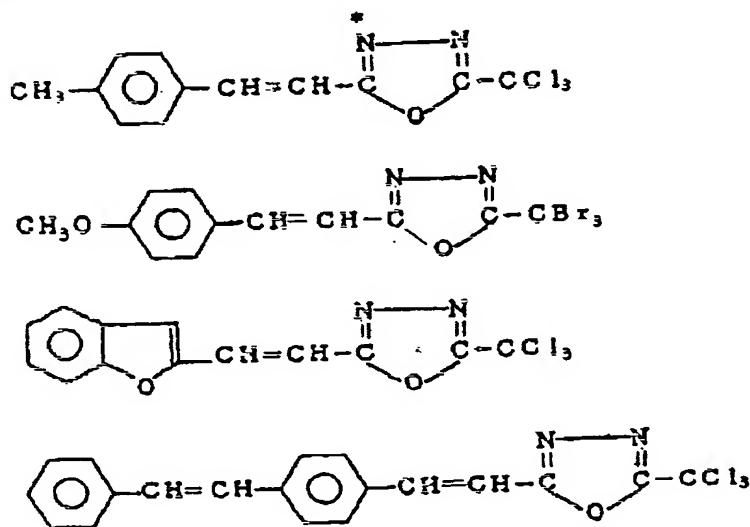
フルオロアセテート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート等を、トリアリールスルホニウム塩類としては、トリフェニルスルホニウムメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムメタンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4-フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロメタンスルホナート、4-フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロアセテート等を好適なものとして挙げる事ができる。

【0050】またこの他に、以下に示す化合物も用いることができる。

(1) トリハロメチル基で置換されたオキサジアゾール誘導体。

【0051】

【化17】



【0052】(2) ジスルホン誘導体。

【0053】

【化18】

(11)

特開平10-307393

カルコン類、キサンテン類、チオキサンテン類、ボルフィリン類、フタロシアニン類、アクリジン類、9-位に置換基を有するアントラセン類などが挙げられる。

＜C成分＞次に、本発明の組成物の（C）成分について説明する。本発明に使用される（C）成分は、N位がメチロール基及び／又はアルコキシメチル基で置換されたメラミン樹脂、尿素樹脂から選ばれる。これらの例としては、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、グリコールウリル樹脂、尿素樹脂、アルコキシメチル化メラミン樹脂、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン樹脂、アルコキシメチル化グリコールウリル樹脂、アルコキシメチル化尿素樹脂を挙げることができる。これらの内、アルコキシメチル化メラミン樹脂、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン樹脂、アルコキシメチル化グリコールウリル樹脂、アルコキシメチル化尿素樹脂は、公知のメチロール化メラミン樹脂、メチロール化ベンゾグアナミン樹脂、メチロール化尿素樹脂のメチロール基をアルコキシメチル基に変換することにより得られる。

【0060】このアルコキシメチル基の種類については、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基などを挙げることができるが、実用上市販されているサイメル300、301、303、370、325、327、701、266、267、238、1141、272、202、1156、1158、1123、1170、1174、うFR65、300〔三井サイアナミッド（株）製〕、ニカラックMX-750、-032、-706、-708、-40、-31、ニカラックMS-11、ニカラックMW-30（三和ケミカル社製）等を好ましく使用することができる。これらの化合物は単独でまたは混合して使用することができる。

【0061】この他架橋剤として、前記記載の樹脂の単量体も用いられ、例えばヘキサメトキシメチルメラミン、ジメトキシメチル尿素等を挙げることができる。これら酸の作用により、架橋しうる化合物の添加量は、重合体100重量部に対して、好ましくは、3～40重量部である。添加量が3重量部より少ないと架橋が不十分で、パターンニングが困難となる恐れがある。また、40重量部を超えると、組成全体のアルカリ溶解性が高くなりすぎるため、現像後の残膜率が低下するあるいは、キュア後の機械物性を低下させる傾向がある。本発明の組成物は、（A）成分のポリマーを溶剤に溶解しワニス状にして使用される。溶剤としては、NMP、DMAc、γ-ブチロラクトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等を単独でも混合して用いてもよい。また、塗布性を改良する目的で上記の溶剤にプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロ

ピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチルー1、3-ブチレングリコールアセテート、1、3-ブチレングリコール-3-モノメチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メチルー3-メトキシプロピオネート等の溶剤を混合して用いることもできる。なお、この際に基材との接着性を高める為にシランカップリング剤などの添加剤を添加することもできる。次に、このようにして得られた耐熱性感光性組成物を用いて画像を形成する方法の一例を示す。まず、この組成物ワニスを基材上に乾燥後の膜厚が1～50μm、好ましくは5～30μmとなるように塗布する。この時、あらかじめ基材上にシランカップリング剤等の接着助剤を処理をすることも可能である。塗布した塗膜を乾燥した後、通常のフォトマスクを通して露光を行ない、その後加熱処理（PEB）を行う。このPEB工程は、本組成物の感度を増感するための処理であり、本発明の目的を達成するためには必要不可欠である。この処理温度は、感度や得られるパターン形状等を考慮すると、90～160℃、好ましくは100～150℃の温度がよい。放射線照射後加熱処理された基板は、適当な濃度のアルカリ水溶液で現像処理されることにより基板上に微細な樹脂パターンを転写することができる。このときに用いる現像液としては、露光膜を適当な時間内で完全に溶解除去できるものが好ましく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機アルカリ性水溶液、またはプロピルアミン、ブチルアミン、モノエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）、コリンなどの有機アルカリ性水溶液などを単独もしくは二種以上混合して用いる。また、このアルカリ性水溶液には必要に応じてアルコール類などの有機溶剤や、各種界面活性剤を含むさせることもできる。現像後、リンス液で洗浄することにより耐熱性材料前駆体のネガ型画像が得られる。このようにして得られた画像は、高温加熱処理（約200～400℃）することによって、耐熱性、耐薬品性、機械的物性に優れた耐熱性材料に変換することができ、良好なレリーフパターンを有する硬化物となる。

【0062】

【発明の実施の形態】以下、発明の具体的な実施の形態を実施例にもとづいて説明する。

【0063】

【実施例1】ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）68.9重量部（0.21モル）、3-ヒドロキシベンジルアルコール（3HBA）52.1重量部（0.42モル）をN、N'-ジメチルアセトアミド（DMAc）750重量部に溶解し、ピリジン33.3重量部（0.42モル）を加えた後、16時間室温で攪拌しエステル化を行った。その後、氷冷下でまずジクロヘキシルカルボジイミド（DCC）86.7重量部（0.42モル）をDMAc80gに溶解したものを滴下し、次に

(12)

特開平10-307393

4、4'-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)38.0重量部(0.19モル)をDMAc100gに溶解したものを加え反応を行った。その後、室温に戻し3時間反応させ最後にエタノールを加え更に1時間攪拌した後、不溶分をろ過により除去した後、この反応液を蒸留水10リットルに滴下し、沈殿物を汙別して集め、減圧乾燥することによってポリアミド酸エステル(ポリマー1)を得た。このポリマーの還元粘度(濃度=ポリマー:1g/NMP:100mL、30℃)は、0.35[dL/g]であった。次に、このポリマー1:100重量部に対しNMP:250重量部に溶解し、成分(B)として2-(4-メトキシ-β-スチリル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン:2重量部および成分(C)としては[三井サイアナミッド(株)社製サイメル300]:15重量部を混合させた後、0.2μmのテフロンフィルターで汙過し、感光性ワニスを得た。該ワニスをシランカップリング剤であらかじめ処理したシリコンウェハー上にスピンコートして、乾燥後膜厚5μmの塗膜を得た。この塗膜を、パターンが描かれたマスクを通して超高压水銀灯を用いて紫外光線を露光量を変化させて照射した。露光後前記シリコンウェハーを120℃のホットプレート上で5分間加熱した。この後10%のTMAH水溶液に10分浸漬することによって露光部を溶解除去した後、水でリンスした。その結果、露光量100mJ/cm²の照射で1μmのライン&スペースが解像され、良好なパターンを得ることができた。

【0064】

【実施例2】BTDA:38.7重量部(0.12モル)をNMP:200重量部に加え、これにODA:20.0重量部(0.1モル)、ビス(γ-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン2.5重量部(0.01)を氷冷下加えた後、室温で10時間反応させた。これによって得られたポリアミド酸(ポリマー2)の還元粘度は0.55であった。次に、このポリマー2の溶液:20重量部にポリマー1:18重量部をNMP35重量部に溶解したものを混合し、更に実施例1で用いたのと同じ成分(B)、(C)をそれぞれ0.36重量部および2.7重量部を加え、よく混合した。次にこれを0.2μmのテフロンフィルターで汉過し、感光性ワニスを得た。

【0065】該ワニスをシリコンウェハー上にスピンコートして、乾燥後膜厚8μmの塗膜を得た。この塗膜を、パターンが描かれたマスクを通して超高压水銀灯を用いて紫外光線を露光量を変化させて照射した。露光後前記シリコンウェハーを150℃のホットプレート上で5分間加熱した。この後3%のTMAH水溶液に8分浸漬することによって露光部を溶解除去した後、水でリンスした。その結果、露光量150mJ/cm²の照射で2μmのライン&スペースが解像され、良好なパターン

を得ることができた。

【0066】

【実施例3】BTDA:40重量部(0.12モル)、3HBA:30重量部(0.24モル)をDMAc:100重量部に溶解し、ピリジン:19重量部(0.24モル)を加えた後、16時間室温で攪拌しエステル化を行った。その後、氷冷下でまずODA:30重量部(0.15モル)をDMAc:60重量部に溶解したものを加え、その後DCC:49.5重量部(0.24モル)をDMAc:50重量部に溶解したものを滴下した。その後、室温に戻し3時間反応させた後、BTDA:9.7重量部(0.03モル)を徐々に加え更に3時間反応させた。その後不溶分をろ過により除去した後、この反応液を蒸留水10リットルに滴下し沈殿物を汉別して集め、減圧乾燥することによって共重合体構造を有するポリアミド酸エステル(ポリマー3)を得た。このポリマーの還元粘度(濃度=ポリマー:1g/NMP:100mL、30℃)は、0.25[dL/g]であった。次に、このポリマー3:100重量部をNMP:180重量部に溶解し、更に実施例1で用いたのと同じ成分(B)、(C)をそれぞれ3重量部および15重量部を加え、よく混合した。次にこれを0.2μmのテフロンフィルターで汉過し、感光性ワニスを得た。該ワニスをあらかじめシランカップリング剤で処理されたシリコンウェハー上にスピンコートして、乾燥後膜厚5μmの塗膜を得た。この塗膜を、パターンが描かれたマスクを通して超高压水銀灯を用いて紫外光線を露光量を変化させて照射した。露光後前記シリコンウェハーを120℃のホットプレート上で5分間加熱した。この後3%のTMAH水溶液に3分浸漬することによって露光部を溶解除去した後、水でリンスした。その結果、露光量100mJ/cm²の照射で1μmのライン&スペースが解像され、良好なパターンを得ることができた。

【0067】

【比較例1】ポリマー2:100重量部を用いる以外は、実施例1と同様にして感光性ワニスを調整し、パターンニング性能を調べた。その結果、アルカリ現像性は向上したものの、露光部と未露光部の溶解性の差が取れず、いかなるPEB条件や現像条件においてもすべてパターンが流れてしまった。このことから、この感光性組成物には、フェノール性水酸基を有するポリマーが必須であることが分かる。

【0068】

【発明の効果】本発明により、アルカリ水溶液による現像が可能で、かつ、光感度および解像性に優れた感光性組成物が提供され、本発明の感光性組成物を加熱硬化させることにより、耐熱性の優れた良好なポリイミド膜パターンが得られる。